

E₄-Butterfly-Komplexe (E = P, As) als Chelatliganden

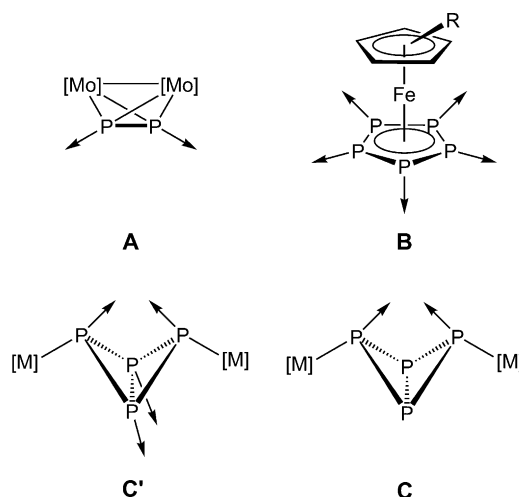
Christoph Schwarzmaier, Sebastian Heint, Gábor Balázs und Manfred Scheer*

Professor Maurizio Peruzzini zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Es wird über die koordinierenden Eigenschaften neuer Typen zweizähliger Phosphan- und Arsanliganden mit einem engen Bisswinkel berichtet. Die Reaktionen von $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**1a**) mit dem Kupfersalz $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ führt in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der Reaktionskomponenten zur Bildung der Spiroverbindung $[\{\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^{1:1:1:1}\text{-P}_4)\}_2\text{Cu}]^+[\text{BF}_4]^-$ (**2**) oder des Monoaddukts $[\{\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^{1:1:1:1}\text{-P}_4)\}_2\text{Cu}(\text{MeCN})]^+[\text{BF}_4]^-$ (**3**). In ähnlicher Weise reagiert der Arsanligand $[\{\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (**1b**) mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ zu $[\{\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^{1:1:1:1}\text{-As}_4)\}_2\text{Cu}]^+[\text{BF}_4]^-$ (**5**). Die Protonierung von **1a** erfolgt an den „Flügel“-Phosphoratomen, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen ist. Die Verbindungen wurden mittels spektroskopischer Methoden (heteronukleare NMR-Spektroskopie und IR-Spektrometrie) und durch Röntgenbeugung an Einkristallen charakterisiert.

P_n-Ligandkomplexe sind eine interessante Klasse von Verbindungen mit potenziellen Anwendungen in verschiedenen Gebieten.^[1] Basierend auf koordinationschemisch aktiven freien Elektronenpaaren an den P-Atomen erlangten ihre koordinativen Eigenschaften ein beträchtliches Interesse und wurden intensiv an einem Großteil der existierenden Komplexe studiert. Eine der ersten Untersuchungen wurde durch Sacconi et al. getätigt, die $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (triphos = $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$) als Liganden verwendeten.^[2] In unserer Gruppe wurde die Verwendung der Komplexe $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu_2, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ ^[3] (Typ **A**) und $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (Typ **B**; $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5, \text{C}_5(4\text{-}n\text{BuC}_6\text{H}_4)_5$) als Bausteine in der supramolekularen Chemie intensiv untersucht.^[4] Im Hinblick auf die Aktivierung von weißem Phosphor^[1,5] stellt der erste Schritt der Aktivierung von P₄ die Spaltung einer P-P-Bindung dar. Die dabei gebildete Butterfly-artige Einheit wird dann durch ein oder zwei kovalent gebundenen Fragmente fixiert.^[6]

Seit der Isolierung des ersten Übergangsmetall-stabilisierten verbrückten P₄-Butterfly-Komplexes $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ ^[7] wurde dessen Reaktivität unter thermischen^[8] und photolytischen^[7,9] Bedingungen als auch gegenüber verschiedenen Alkinen^[10] untersucht. Allerdings wurde dessen Koordinationsverhalten gegenüber Lewis-Säuren



bisher nicht studiert. Formal kann man sich vorstellen, dass alle vier P-Atome (Type **C'**) an Lewis-Säuren koordinieren. Sind nur die Elektronenpaare der beiden „Flügel“-Phosphoratome verfügbar, bilden sich Komplexe des Typs **C**, in denen der Butterfly-Komplex als zweizähliger Ligand mit einem engen Bisswinkel fungiert der zudem einen hohen sterischen Anspruch aufweist. Des Weiteren könnten nur die „Brückenkopf“-P-Atome eine Koordination ausüben.

Um die Zugänglichkeit der freien Elektronenpaare in Verbindungen des Typs **C'** zu überprüfen, wurden die Grenzorbitale des Modellkomplexes $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ mittels DFT-Methoden auf dem BP86/def-SVP-Niveau berechnet (Abbildung 1). Das HOMO (höchste besetzte Molekülorbital) und das HOMO–1 sind hauptsächlich am P₄-Gerüst und den Eisenatomen lokalisiert. Das HOMO enthält Beiträge der freien Elektronenpaare der „Flügel“-P-Atome und zeigt einen bindenden Überlapp zwischen den zwei „Brückenkopf“-P-Atomen. Das HOMO–1 kann als eine Kombination der freien Elektronenpaare an den „Flügel“-P-Atomen und einem Fe-d-Orbital angesehen werden, mit einem leichten antibindenden Charakter in Bezug auf die Fe-P-Bindung. Allerdings sollte die Position der gefüllten Orbitale eine spürbare Wechselwirkung zwischen den „Flügel“-P-Atomen des Butterfly-Komplexes und einer Lewis-Säure erlauben. Zusätzlich wird das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) zwischen den beiden „Flügel“-Phosphoratomen gefunden, was eine Rückbindung der Lewis-Säure zum Butterfly-Komplex erlaubt.

Diese neuen Ergebnisse ermutigten uns, das Koordinationsverhalten von Verbindungen des Typs **C** gegenüber ungesättigten Metallkomplexen zu untersuchen. Diese Typ **C**

[*] Dr. C. Schwarzmaier, Dr. S. Heint, Dr. G. Balázs, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: Manfred.Scheer@ur.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506784> zu finden.

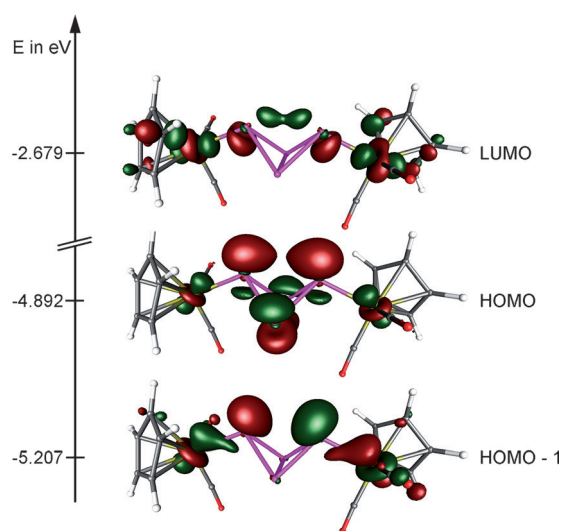


Abbildung 1. HOMO, HOMO–1 und LUMO des Modellkomplexes $[\{\text{CpFe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$, berechnet auf dem BP86/def-SV(P)-Niveau der Theorie.

Verbindungen des Phosphors und Arsens sind nunmehr einfach und in hohen Ausbeuten zugänglich,^[8b,9] was die beabsichtigten Studien begünstigt. Die koordinationschemischen Studien waren von der Frage geleitet, ob eine weitere Aktivierung der E_4 -Butterfly-Einheit erfolgt oder ob dieses ungewöhnliche Gerüst als ein neuer Chelatligand fungiert. Hier berichten wir über die detaillierten Studien zu den Reaktionen von $[\{\text{Cp}'''\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**1a**, $\text{Cp}''' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_2\text{tBu}_3$) mit dem monovalenten Kupfersalz $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ in verschiedenen Stöchiometrien, wie auch die ersten Untersuchungen des Koordinationsverhaltens der Arsenverbindung $[\{\text{Cp}'''\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (**1b**). Weiterhin wurde die Protonierung des P_4 -Butterfly-Komplexes experimentell und durch DFT-Rechnungen studiert.

Die Reaktion von zwei Äquivalenten von **1a** mit einem Äquivalent $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+[\text{BF}_4]^-$ führt zur selektiven Bildung der roten Spiroverbindung $[\{\{\text{Cp}'''\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^{1:1:1}\text{-P}_4)\}_2\text{Cu}]^+[\text{BF}_4]^-$ (**2**) (Ausbeute an Einkristallen: 54%) (Abbildung 2). Demgegenüber führt die Reaktion in einer 1:1-Stöchiometrie zum rot-orangen Monoaddukt $[\{\text{Cp}'''\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3, \eta^{1:1:2}\text{-P}_4)\{\text{Cu}(\text{MeCN})\}]^+[\text{BF}_4]^-$ (**3**).

In **3** sind nur drei Acetonitril-Liganden durch einen Butterfly-Komplex ersetzt. Verbindungen **2** und **3** können als rote bzw. rot-orangene Feststoffe isoliert werden. Beide Produkte weisen eine gute Löslichkeit in CH_2Cl_2 und THF auf, sind aber unlöslich in Hexan. Die Kristallstruktur von **2** bestätigt die vorgeschlagene chelatartige Koordination des Kupfer(I)-Kations durch zwei Moleküle **1a** (Abbildung 3) über ihre „Flügel“-P-Atome. Das zentrale Cu^+ -Atom wird verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Molekülstruktur von **3** (Abbildung 4) zeigt die Koordination eines Moleküls von **1a** eben-

falls als Chelat gegenüber einem Cu^+ -Kation. Die Koordinationssphäre am Kupfer wird durch einen Acetonitril-Liganden komplettiert, was zu einer trigonal-planaren Anordnung führt (Abbildung 4). Die Cu-P-Bindungslängen in **2** variieren von 2.3630(8) Å bis 2.4268(8) Å. Das ist etwas länger als in der archetypischen Verbindung $[(\text{dppe})_2\text{Cu}]^+[\text{ClO}_4]^-$ (2.259(2) Å–2.301(2) Å; dppe = Bis(diphenylphosphino)ethan),^[11] aber vergleichbar mit den Bindungslängen im dppm-Komplex $[(\text{dppm})(\text{POP})\text{Cu}]^+[\text{BF}_4]^-$ (POP = Bis[2-(diphenylphosphino)phenyl]ether; dppm = Bis(diphenylphosphino)methan) mit 2.333(3) Å und 2.425(4) Å.^[12]

Die Cu1-P1- und Cu1-P2-Bindungen in **3** (2.3224(7) Å und 2.2891(6) Å) sind kürzer als in **2**. Folglich ist das Kupferkation fester durch den Butterfly-Komplex koordiniert. Das könnte auf den verringerten sterischen Anspruch an einer Seite des zentralen Cu-Atoms in **3** zurückzuführen sein, was eine bessere Wechselwirkung zwischen der Lewis-Säure und **1a** bewirkt. In **2** liegen die Fe-P-Bindungslängen im Bereich von 2.3059(8) Å bis 2.3380(8) Å und sind damit kürzer als im Ausgangsstoff **1a** (2.348(2) Å und 2.355(2) Å).^[8a] Das könnte durch den Beitrag des HOMO–1 zur Koordination

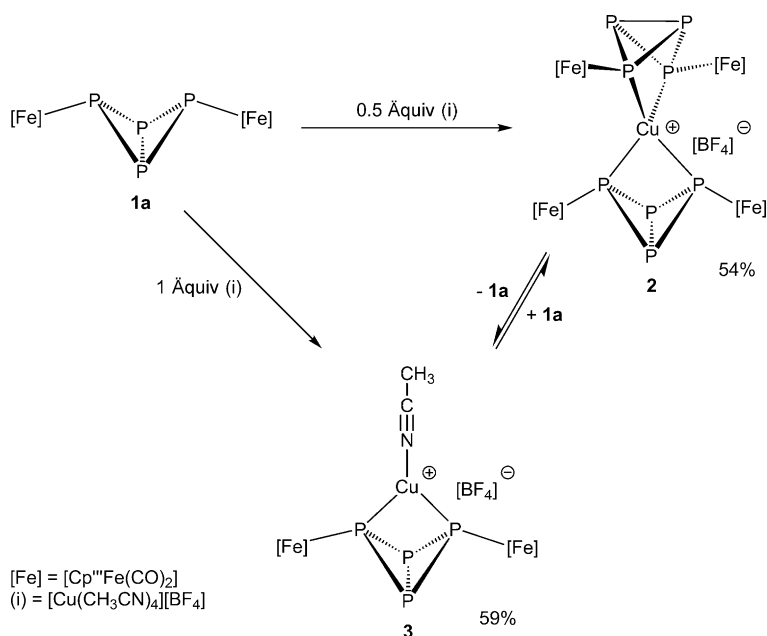


Abbildung 2. Reaktion des Butterfly-Komplexes **1a** mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+[\text{BF}_4]^-$ in unterschiedlichen Stöchiometrien.

des Kupferkations verursacht sein. Da das MO einen anti-bindenden Charakter in Bezug zur Fe-P-Bindung besitzt, stärkt der elektronenziehende Effekt der Lewis-Säure die Fe-P-Bindung und verringert die Bindungslänge. Dieser Effekt ist umso auffälliger in **3**, in dem die Fe-P-Bindungslängen hin zu 2.2928(6) Å und 2.2845(6) Å abnehmen. Hierbei kann auch der verringerte sterische Anspruch von **3** eine Rolle spielen.

Während in beiden Fällen die P-P-Bindungen zwischen den koordinierenden und nicht-koordinierenden P-Atomen im Vergleich zu **1a** gleich bleiben, sind die P3-P4- und P7-P8-Bindungen in **2** (2.176(1) Å und 2.175(1) Å) und **3** (P3-P4

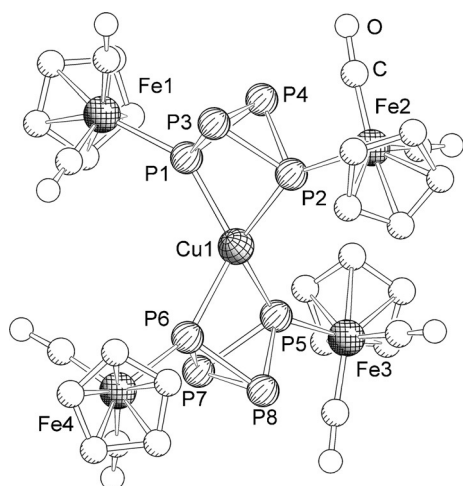


Abbildung 3. Kationischer Teil der Struktur von **2**·2THF im Kristall. Lösungsmittelmoleküle, H-Atome und *t*Bu-Gruppen sind weggelassen.

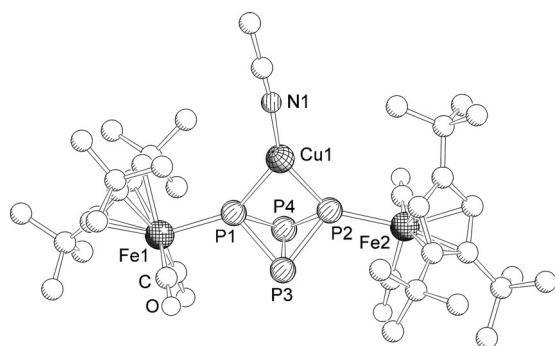


Abbildung 4. Kationischer Teil der Struktur von **3** im Kristall. Wasserstoffatome und das $[\text{BF}_4]^-$ -Gegenion sind weggelassen.

2.1792(8) Å) kürzer als die in den entsprechenden Bindungen in **1a** (2.209(2) Å). Der Abstand der „Flügel“-P-Atome (**2**: 2.833(1) Å, 2.846(1) Å; **3**: 2.8135(8) Å) ist im Vergleich zu **1a** (2.964(3) Å) auch kürzer. Das bedeutet, dass das Butterfly-Gerüst infolge der Wechselwirkung mit dem Kupferkation kontrahiert. Der Bisswinkel ist in **2** mit 72.51(3)° und 72.71(3)° geringer als in **1a** und ist mit dem dppm-Bisswinkel in $[(\text{dppm})(\text{POP})\text{Cu}]^+[\text{BF}_4]^-$ (73.3(1)°) gut vergleichbar. Da sowohl die Bisswinkel als auch die Cu-P-Bindungen in $[(\text{dppm})(\text{POP})\text{Cu}]^+[\text{BF}_4]^-$ und **2** sehr ähnlich sind, kann der Butterfly-Komplex **1a** als sterisch überfrachtetes, anorganisches Analogon des dppm betrachtet werden.

Die ESI-Massenspektren von **2** und **3** zeigen im positiven Ionenbereich keinerlei Kupfer enthaltende Fragmente, was für eher schwache Cu-P-Wechselwirkungen spricht. Die IR-Spektren (KBr) beider Verbindungen zeigen im Vergleich mit der Ausgangsverbindung **1a** blau-verschobene Carbonyl-Streckschwingungen (**1a**: $\tilde{\nu}$ = 2000, 1950 cm^{-1} ; **2**: $\tilde{\nu}$ = 2008, 1960, 1930 cm^{-1} ; **3**: $\tilde{\nu}$ = 2009, 2000, 1962, 1956 cm^{-1}). Das weist auf eine etwas stärkere C-O-Bindung und folglich auf eine schwächere π -Rückbindung hin. Das kann leicht durch den elektronenziehenden Effekt des koordinierten Kupfer-(I)-Kations erklärt werden. Im IR-Spektrum von **3** wird eine

schwache Bande bei $\tilde{\nu}$ = 2285 cm^{-1} für den terminalen Acetonitril-Liganden beobachtet.

Das ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von **2** zeigt drei scharfe Singulets bei δ = 1.42, 1.44 und 4.82 ppm für die frei-rotierenden $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Liganden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) erscheinen zwei Triplets eines A_2M_2 -Spinsystems bei δ = –81.2 und –282.0 ppm ($^1J_{\text{PP}}$ = 181 Hz), die den „Flügel“- bzw. den „Brückenkopf“-Phosphoratomen des Butterfly-Komplexes entsprechen. Im Vergleich zu den Signalen in **1a** ist ersteres hochfeld- und letzteres tieffeldverschoben (**1a**: δ = –75.2 und –322.3 ppm). Zusätzlich zeigen die Signale eine Verbreiterung an ihrer Basis, was auf ein komplizierteres Spinsystem hindeutet. Folglich wurden VT-NMR-Untersuchungen durchgeführt, um einen besseren Einblick in das Spinsystem von **2** zu erhalten. Nach Abkühlung auf 193 verändern sich die chemischen Verschiebungen beider Signale fast nicht. Während das Triplet bei δ = –81.2 ppm sich nur etwas verbreitert, wird das Hochfeldsignal bei δ = –282.0 ppm bei 213 K stark verbreitert ($\omega_{1/2}$ = 443 Hz) und wird nur als ein breites Singulett ($\omega_{1/2}$ = 795 Hz) bei 193 K detektiert (Abbildung 5c). Die Verbreiterung des hochfeld-

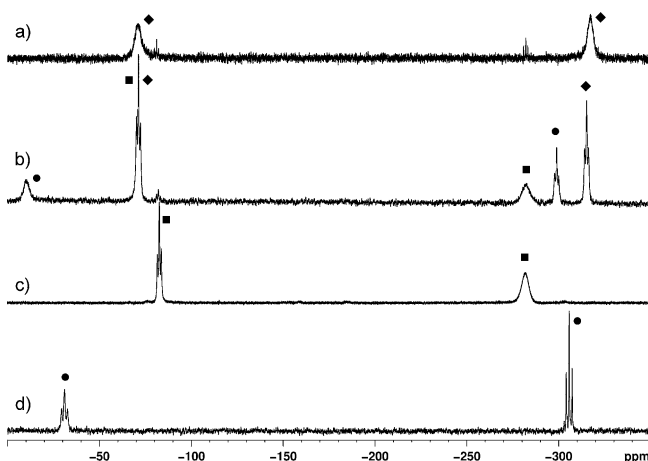


Abbildung 5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CD_2Cl_2) von a) **3** bei 300 K, b) **3** bei 193 K, c) **2** bei 193 K und d) **4** bei 193 K; ■ = **2**, ◆ = **3**, ● = **4**.

verschobenen Signals scheint das Ergebnis einer gehinderten Rotation der $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Liganden zu sein. Jedoch erlauben die VT-NMR-Spektren keine weitere Analyse des Spinsystems von **2**.

Im ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von **3** wird ein typisches Set von Signalen für die $\text{Cp}^{\text{'''}}$ -Liganden detektiert. Zusätzlich erscheint ein scharfes Singulett für den Acetonitril-Liganden bei δ = 2.36 ppm. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) einer frisch präparierten Probe von **3** bei Raumtemperatur zeigt zwei breite Signale bei δ = –71.0 ($\omega_{1/2}$ = 608 Hz) und –317.2 ppm ($\omega_{1/2}$ = 625 Hz), die ein dynamisches Verhalten in Lösung anzeigen (Abbildung 5a). Weiterhin werden zwei eher kleine schmale Tripletts für den Komplex **2** beobachtet. Das molare Verhältnis der Mono- und Bichelatkomplexe kann zu ca. 24:1 bestimmt werden. Nach sechs Stunden hat sich das molare Verhältnis auf ca. 14:1 verringert und verändert sich in Folge nicht mehr. Folglich sollte in Lösung ein

dynamischer Ligandaustausch stattgefunden haben (Abbildung 2).

Um weiterhin das Gleichgewicht von **3** in Lösung zu untersuchen, wurde ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 193 K aufgenommen, welches insgesamt fünf Signale bei $\delta = -11.4$ ppm (br s, $\omega_{1/2} = 609$ Hz), -72.4 ppm (t, $^1J_{\text{PP}} = 176$ Hz), -283.3 ppm (br s, $\omega_{1/2} = 800$ Hz), -300.0 ppm (t, $^1J_{\text{PP}} = 177$ Hz) und -316.3 ppm (t, $^1J_{\text{PP}} = 177$ Hz) zeigt (Abbildung 5b). Das integrale Intensitätsverhältnis der Signale beträgt 1:3:1:1:2, was für drei Spezies in Lösung spricht. Das Signal bei $\delta = -72.4$ resultiert aus der Überlagerung zweier Signale mit integralen Intensitäten von 2:1. Die Signale bei $\delta = -72.4$ und -283.3 ppm können dem Komplex **2** zugeordnet werden. Weiterhin stimmen die chemischen Verschiebungen der Triplets bei $\delta = -72.4$ und -316.3 ppm gut mit den breiten Signalen überein, die im Raumtemperatur-Spektrum von **3** gefunden wurden. Sie können deshalb dem Monochelatkomplex **3** zugeordnet werden. Die Bildung von **2** aus zwei Molekülen von **3** erfordert formal das Ablösen eines $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2]^+$ -Fragments, welches als eine Lewis-Säure in Lösung wirkt und mit den Komplexen **2** oder **3** wechselwirken kann. Das resultierende Produkt ergibt die Signale bei $\delta = -11.4$ und -300.0 ppm. Um die Natur dieser Signale aufzuklären, wurde der Butterfly-Komplex **1a** mit zwei Äquivalenten von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+[\text{BF}_4]^-$ zur Reaktion gebracht und das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung (CD_2Cl_2) wurde bei 193 K aufgenommen (Abbildung 5d). Es zeigt zwei Triplets bei $\delta = -31.0$ und -305.6 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PP}} = 194$ Hz, welche an die beiden nicht zuordenbaren Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** bei 193 K erinnert. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung ist sehr wahrscheinlich ein Resultat der unterschiedlichen Temperaturen der Messungen und der Menge an Acetonitril in der Lösung. Die NMR-Untersuchungen von **3** deuten auf Ligandaustauschreaktionen in Lösung hin, die den Bischelatkomplex **2** sowie eine neue Verbindung **4** ergeben. Leider konnte trotz vielfacher Versuche **4** nicht isoliert und weiter charakterisiert werden. Deshalb kann seine Identität nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Aus sterischen Gründen sollte die Koordination von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2]^+$ an den Brückenkopf-P-Atomen erfolgen (Typ C'). Alternativ weist die Tieffeldverschiebung von ca. 60 ppm des Signals der „Flügel“-P-Atome im Vergleich mit **2** und **3** auf die Koordination eines zusätzlichen Cu^+ an diese P-Atome hin.

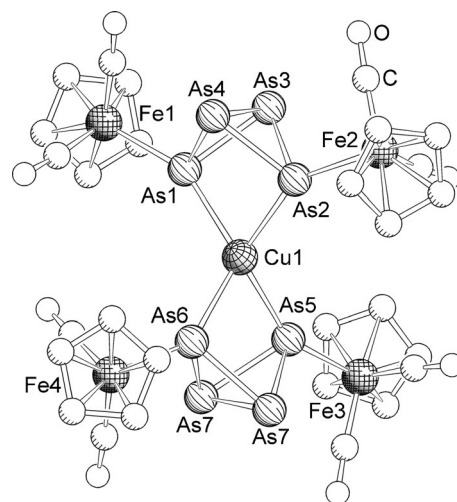
In den späten 1950er Jahren berichteten Ahrlund et al. über den generell schwächeren Donorcharakter von Arsanliganden im Vergleich mit ihren Phosphan-Derivaten.^[13] Dieser Trend wird schön durch die zunehmende Dissoziations-tendenz der Arsankomplexe an Kupfer(I) untermauert, im Vergleich zu ihren entsprechenden Phosphankomplexen.^[14] Dieses kann auch für chelatisierende Arsan- und Phosphanliganden beobachtet werden.^[15] Folglich rückte das Koordinationsverhalten des As_4 -Butterfly-Komplexes $[\{\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3\eta^{1:1:1}-\text{As}_4)]$ (**1b**) gegenüber Kupfer(I)-Kationen in den Fokus unseres Interesses.

Die Reaktion von zwei Äquivalenten **1b** mit $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+[\text{BF}_4]^-$ führt zur Bildung von $[\{\{\text{Cp}''\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_3\eta^{1:1:1}-\text{As}_4)\}_2\text{Cu}]^+[\text{BF}_4]^-$ (**5**) in moderaten Ausbeuten. Das geht mit der analogen Reaktion ausgehend von **1a**

unter Bildung von **2** konform. Komplex **5** wird als dunkelroter Feststoff erhalten, der eine gute Löslichkeit in CH_2Cl_2 oder THF zeigt, aber unlöslich in Hexan ist. Es ist zu beachten, dass bei Verwendung unterschiedlicher Stöchiometrien nur **5** erhalten werden konnte.

Das IR-Spektrum von **5** (KBr) zeigt zwei scharfe Banden bei $\tilde{\nu} = 1991$ und 1953 cm^{-1} , wobei im Vergleich zu **1b** nur die letztere um ca. 10 cm^{-1} blauverschoben ist. Das ist verschieden zur Blauverschiebung beider Banden im P_4 -Derivat **2** und weist auf eine schwächere Wechselwirkung zwischen **1b** und dem Kupfer(I)-Kation hin. Das ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) zeigt ein entsprechendes Set an Signalen für **5**, ohne jegliche Besonderheiten.

Kristalle von **5** wurden als Solvat mit zwei Molekülen THF durch langsame Diffusion von Hexan in THF-Lösungen erhalten. Die As1-Cu1-As2- und As5-Cu1-As6-Bindungswinkel von $76.74(2)^\circ$ und $76.36(1)^\circ$ sind größer als die P-Cu-P-Bindungswinkel in **2** ($72.51(3)^\circ$ und $72.71(3)^\circ$) infolge eines größeren As_4 -Butterfly-Liganden (Abbildung 6). Die Cu-As-



Um mehr Einblick in das Reaktionsverhalten der Butterfly-Komplexe zu erhalten, untersuchten wir die Reaktion von **1a** mit $[(\text{Et}_2\text{O})_n\text{H}]^+[\text{A}]^-$ ($[\text{A}]^- = [\text{BF}_4]^-$, $n = 1$; $[\text{A}]^- = [\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$, $n = 2$). Nach Zugabe von entweder $[(\text{Et}_2\text{O})\text{H}]^+[\text{BF}_4]^-$ in Et_2O oder $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ in CH_2Cl_2 zu **1a** in Hexan bildet sich ein orangener Niederschlag bzw. eine orangene Lösung. Die orangenen Substanzen wurden als $[(\text{Cp}'''\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)\text{H}]^+[\text{A}]^-$ (**6⁺A⁻**) identifiziert. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_2Cl_2 von **6⁺A⁻** zeigen identische Signale, unabhängig vom Gegenanion $[\text{A}]^-$. Die Spektren zeigen ein Triplett bei $\delta = -311.8$ ppm ($^1J_{\text{PP}} = 230$ Hz) und ein breites Triplett bei $\delta = 6.6$ ppm ($^1J_{\text{PP}} = 230$ Hz). Bei niedriger Temperatur spaltet das verbreiterte Signal in ein breites Pseudoquartett ($J = 214$ Hz) im ^{31}P -NMR-Spektrum, was anzeigt, dass ein Proton an die „Flügel“-P-Atome bindet. Zusätzlich spaltet das Triplett bei $\delta = -311.8$ ppm in ein Triplett von Dubletts auf ($^2J_{\text{HP}} = 4$ Hz). Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen zeigen zunächst eine weitere Verbreiterung beim Abkühlen (Abbildung 7). Bei 233 K spaltet das Signal bei $\delta =$

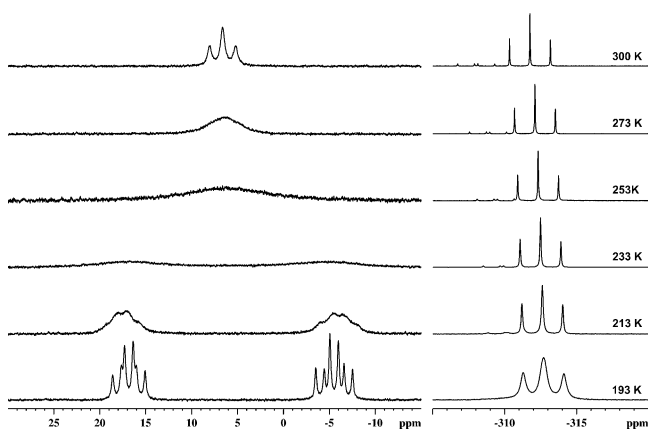


Abbildung 7. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von **6⁺A⁻** bei verschiedenen Temperaturen (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) bei 193 K (unten). Nur die interessanten Bereiche sind abgebildet. Die kompletten Spektren bei 300 K und 193 K sowie die ^{31}P -NMR-Spektren sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

6.6 ppm in zwei Signale. Schließlich, wenn 193 K erreicht wird, werden die beiden Signale schärfer, was zu zwei Sets von Dubletts von Triplets bei $\delta = 16.8$ ppm bzw. -5.5 ppm führt. Eine zusätzliche Kopplung des Signals bei $\delta = -5.5$ ppm wird im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet, was bestätigt, dass ein Proton an eines der „Flügel“-P-Atome gebunden ist.

Die ^1H -VT-NMR-Spektren von **6⁺** zeigen nur ein Set von Signalen für die Cp'' -Liganden, aber kein Signal für das Proton, das an ein P-Atom gebunden ist (siehe Hintergrundinformationen). Beim Abkühlen spaltet das Signal der zwei Protonen, welche sich am Cp'' -Ring befinden, in zwei Singulets auf, was die Nichtäquivalenz der $[\text{Cp}'''\text{Fe}(\text{CO})_2]$ -Fragmente bestätigt. Dieses Verhalten konnte nicht für die *t*Bu-Gruppen beobachtet werden. Dies wird wahrscheinlich infolge der geringen Störung im magnetischen Feld der *t*Bu-Gruppen durch das Wasserstoffatom verursacht.

Durch Diffusion von Hexan in eine THF-Lösung von **6⁺** $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ bilden sich orangene Kristalle. Obwohl die Qualität für eine qualitativ gute Strukturverfeinerung nicht zufriedenstellend ist, konnte ein Kristall gemessen und eine Strukturlösung erhalten werden. Über die Variation der Anionen $[\text{A}]^-$ und der Kristallisationsbedingungen wurde versucht, die Kristallqualität zu verbessern, allerdings ohne Erfolg. Die Zellparameter und eine Modellabbildung von **6⁺** $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ sind in den Hintergrundinformationen enthalten. Interessanterweise wird auch hier die unsymmetrische H^+ -Koordination zu den „Flügel“-P-Atomen gefunden, was in Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen steht. Diese Rechnungen zeigen für **6⁺**, dass das H^+ nur zu einem der „Flügel“-Phosphoratome gebunden ist (Abbildung 8). Die Geometrie, in welcher das H^+ symmetrisch an

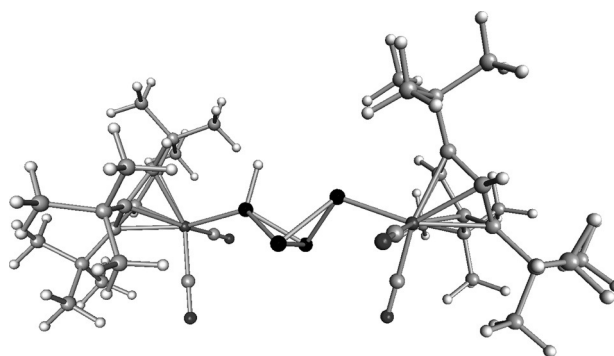


Abbildung 8. Optimierte Geometrie von **6⁺** auf dem B3LYP/def2-TZVP- (für P) und dem def2-SVP-Niveau (für alle anderen Atome) der Theorie.

beiden „Flügel“-Phosphoratomen gebunden ist, repräsentiert einen Übergangszustand. Dieser liegt in der Modellverbindung $[(\text{CpFe}(\text{CO})_2)_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)\text{H}]^+$ energetisch höher mit 54.99 kJ mol⁻¹. Das Isomer von **6⁺**, in welchem H^+ an die „Brückenkopf“-Phosphoratome gebunden ist (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen), ist um 66.08 kJ mol⁻¹ energetisch weniger favorisiert. Entsprechend kann die Verknüpfung von H^+ an den „Brückenkopf“-Phosphoratomen ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend konnten wir das Potenzial der E_4 -Butterfly-Komplexe **1a** und **1b** ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) zeigen, als Chelatliganden mit einem kleinen Bisswinkel gegenüber Kupfer-(I)-Kationen zu fungieren. In beiden Fällen konnte ein homoleptischer Bischelatkomplex (**2** und **5**) erhalten werden, welche eine verzerrt tetraedrische Koordination für Kupfer zeigen. Für **1a** konnte auch die einfach chelatisierende Verbindung **3** isoliert werden. Komplex **3** zeigt in Lösung ein dynamisches Verhalten unter Ligandaustausch. Weiterhin war es möglich, **1a** an einem „Flügel“-P-Atom des Butterfly-Gerüsts selektiv zu protonieren. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Butterfly-Komplexe generell als Liganden für Übergangsmetalle und andere Lewis-Säuren verwendet werden können. Der große sterische Anspruch der Butterfly-Komplexe gemeinsam mit ihren kleinen Bisswinkeln könnte sie zu interessanten Liganden für katalytische Anwendungen machen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt. S.H. und C.S. danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Promotionsstipendien.

Stichwörter: Arsen · Butterfly-Komplexe · Chelatliganden · Phosphor · Protonierung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13116–13121
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13309–13314

- [1] a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; c) M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256; d) N. A. Giffin, J. D. Masuda, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1342–1359; e) S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2169–2179.
- [2] M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 330–342; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 338–351.
- [3] a) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, J. Bai, I. Krossing, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 282–295; b) M. Scheer, L. Gregoriades, J. Bai, M. Sierka, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2163–2169; c) S. Welsch, L. J. Gregoriades, M. Sierka, M. Zabel, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9323–9326; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9483–9487; d) B. Attenberger, S. Welsch, M. Zabel, E. Peresypkina, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11516–11519; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11718–11722.
- [4] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026; c) M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387; d) M. Scheer, A. Schindler, C. Groeger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046–5049; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; e) A. Schindler, C. Heindl, G. Balázs, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 829–835; f) F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1168–1179; g) F. Dielmann, C. Heindl, F. Hastreiter, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, R. M. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13605–13608; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13823–13827; h) F. Dielmann, M. Fleischmann, C. Heindl, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, R. M. Gschwind, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6208–6214; i) C. Heindl, S. Heinl, D. Lüdeker, G. Brunklaus, W. Kremer, M. Scheer, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *422*, 218–223; j) C. Schwarzmaier, A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Neumeier, R. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10896–10899; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11097–11100.
- [5] M. Serrano-Ruiz, A. Romero, P. Lorenzo-Luis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1587–1598.
- [6] a) J. E. Borger, A. W. Ehlers, M. Lutz, J. C. Slootweg, K. Lammermsma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12836–12839; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13050–13053; b) D. Holschumacher, T. Banenberger, K. Ibrom, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10590–10592.
- [7] O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 951–957.
- [8] a) O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110–4112; b) S. Heinl, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3221–3225.
- [9] a) T. Hilt, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1999**; b) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, G. Balázs, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9077–9081; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9223–9227.
- [10] a) M. Scheer, S. Deng, O. J. Scherer, M. Sierka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3755–3758; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3821–3825; b) O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1425–1427; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1483–1485.
- [11] P. Comba, C. Katsichtis, B. Nuber, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 777–783.
- [12] O. Moudam, A. Kaeser, B. Delavaux-Nicot, C. Duhayon, M. Holler, G. Accorsi, N. Armaroli, I. Seguy, J. Navarro, P. Destruel, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2007**, 3077–3079.
- [13] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1958**, *12*, 265–276.
- [14] S. J. Lippard, J. J. Mayerle, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 753–759.
- [15] G. Salem, A. Schier, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3029–3032.
- [16] O. M. Abu Salah, M. I. Bruce, P. J. Lohmeyer, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 962–967.

Eingegangen am 22. Juli 2015

Online veröffentlicht am 2. September 2015